

# 비열 플라즈마에 의한 NO의 산화에 탄화수소 첨가제가 미치는 영향

신현호\* · 윤웅섭\*\*

## Effect of Hydrocarbons on the Promotion of NO-NO<sub>2</sub> Conversion in NonThermal Plasma DeNO<sub>x</sub> Treatment

Hyun-Ho Shin, Woong-Sup Yoon

**Key Words:** Nonthermal plasma(비열플라즈마), Hydrocarbon(탄화수소), NO oxidation(NO의 산화)

### Abstract

In the present study, a systematic chemical kinetic calculations were made to investigate the augmentation of NO-NO<sub>2</sub> conversion due to the addition of various hydrocarbons (methane, ethylene, ethane, propene, propane) in the nonthermal plasma treatment. It is included in the present conclusion that the reaction between hydrocarbon and oxygen radicals induced by electron collision, is believed to be a primarily process for triggering the overall NO oxidation and the eventual NO<sub>x</sub> reduction. Upon the completion of the initiating step, various radicals (OH, HO<sub>2</sub> etc.) successively produced by hydrocarbon decomposition form the primary path of NO-NO<sub>2</sub> conversion. When the initiating step is not activated, hydrocarbon consumption rate appeared to be very low, thereby the targeted level of NO conversion can only be achieved by the addition of more input energy. Present study showed ethylene and propene to have higher affinity with O radical under all conditions, thereby both of these hydrocarbons show very fast and efficient NO-NO<sub>2</sub> oxidation. It was also shown that propene is superior to ethylene in the aspect of NO<sub>x</sub> removal.

### 1. 서 론

가솔린엔진에 비하여 상대적으로 높은 열효율을 발생하는 디젤엔진에서의 연소

환경은 질소산화물(NO<sub>x</sub>)의 생성에 이상적인 조건을 야기한다. 전 세계적인 오염물질 배출에 대한 규제가 강화됨에 따라 디젤엔진에서 배출되는 NO<sub>x</sub>에 대한 저감기술 개발이 시급한 과제로 당면하게 되었다. 또한 수 년 내에 NO<sub>x</sub> 배출에

\* 연세대학교 기계공학과 대학원

\*\* 연세대학교 기계공학과

대한 강력한 규제를 실시할 예정이어서 연소 시 발생하는 NO<sub>x</sub> 저감을 위한 기술 개발이 각국의 자동차 산업의 생존에 결정적인 영향을 줄 것으로 예상된다.

현재, 디젤엔진의 배기가스에서 NO<sub>x</sub> 저감을 위한 연구로서 습식법(wet-scrubbing), 선택적 산화법(SCR: selective catalytic reduction) 등의 연구가 진행되고 있으며, 최근 비열 플라즈마 방전을 사용하는 NO<sub>x</sub> 저감기술에 대한 연구가 시도되고 있다.

비열플라즈마 방전에서는 전자 및 이온을 전기장에서 가속하며, 이 중 가속된 전자는 안정한 중성 기체분자와 충돌하여 이온화하게 된다. 디젤엔진의 배기가스에서 비열 플라즈마 방전은 OH, H, O, O(<sup>1</sup>D), N 등 다양한 활성기를 발생시키며 이는 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화와 촉매에 의한 N<sub>2</sub>로의 환원에 의한 NO<sub>x</sub>의 저감에 기여한다. 이와 같은 비열 플라즈마 방전에 의한 NO<sub>x</sub>의 저감이 실제 디젤차량에 적용되려면 차량의 총 제동출력의 5% 미만의 낮은 동력을 사용하여 효율적인 NO<sub>x</sub> 저감을 실현시켜야만 한다.

이러한 플라즈마 방전에 필요한 에너지를 저감시키기 위해서 펄스 코로나 방전에 의한 방법과 산화제인 탄화수소를 첨가하는 방법이 적용될 수 있다. 펄스 코로나 방전은 수백 nano seconds 내의 매우 짧은 시간동안에 발생하여 전자와 이온을 가속시키나, 펄스 발생기간이 매우 짧으므로 무거운 이온보다 상대적으로 가벼운 전자들이 급속히 가속된다. Masuda<sup>(1)</sup>의 제안과 같이 차세대 deNO<sub>x</sub>/deSO<sub>x</sub> 방법으로서 펄스 코로나 방전은 방전시간이 매우 짧으므로 투입되어야 할 전기에너지를 절약할 수 있게 해준다.<sup>(2)</sup> 반면에 탄화수소의 첨가는 NO

의 NO<sub>2</sub>로의 산화를 크게 촉진시킴으로서 NO<sub>2</sub>로의 산화 시 필요한 에너지를 크게 줄일 수 있는 것으로 보고되고 있다. 탄화수소의 첨가에 의하여 O 와 OH 활성기들이 하이드로페록시(HO<sub>2</sub>) 활성기로 전환되며, 이 HO<sub>2</sub>에 의한 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화과정에서 OH 활성기가 재발생된다. 이러한 OH기의 재생산으로 인하여 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되는 선택적 산화를 촉진시키게 된다.<sup>(3)</sup>

이러한 탄화수소의 입력에너지 저감 특성에 의하여 탄화수소는 비열 플라즈마 방전을 사용한 deNO<sub>x</sub> 시 주된 첨가제로 선호되고 있다. 이들 여러 탄화수소 중 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)과 프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)은 여러 실험결과를 통하여 NO의 산화에 효과적인 것으로 알려져 있으나 각 종 탄화수소에 대한 산화제로서의 효과는 아직까지 자세히 연구된 바가 없다.

본 연구에서는 탄화수소 산화 반응식에 중점을 둔 화학 반응식을 사용, 반응역학적 수치모사 방법( Chemical Kinetic Simulation )을 통하여 다양한 탄화수소 종들의 비열플라즈마를 통한 NO<sub>x</sub>저감시 특성에 대해 비교 분석한다. 각각의 탄화수소 종들에 의한 효과를 비교 분석하기 위하여 총 5종의 탄화수소(메탄(CH<sub>4</sub>), 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 에탄(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>))의 첨가에 대한 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> 혼합기에서의 NO의 NO<sub>2</sub>로 산화특성을 비교할 것이다.

## 2. 비열플라즈마의 반응역학적 모델링

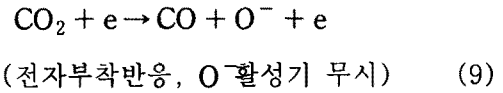
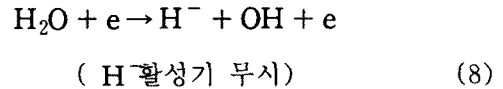
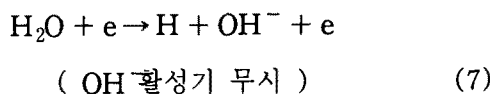
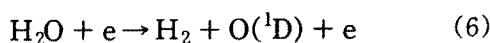
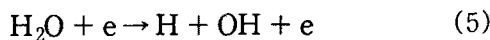
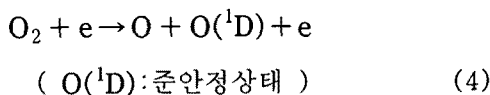
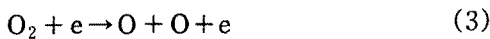
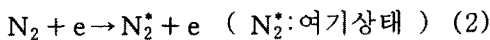
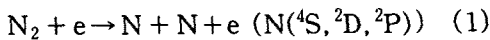
### 2.1 비열 플라즈마 반응의 모사

비열 플라즈마를 사용한 DeNO<sub>x</sub> 기술의 수치적 모사를 위하여 앞서 언급된

펄스 코로나 반응기를 가정하였다. 이는 펄스특성에 기인된 전기에너지 효율적 사용에 따른 이점 때문이다. 상압 플라즈마 방전 시 환산전계의 세기는 대략적으로 40에서 200 td 사이로 알려져 있다. ( $1 \text{ td} = 1.0 \text{ E-17 V} \cdot \text{cm}^2$ )<sup>(4)</sup> 또한 수치적 모사의 목적으로 펄스 코로나 반응기 내부의 환산전계의 세기가 시간적, 공간적으로 균일하다고 가정하였으며 100td로 입력하였다. 이때 평균 전자에너지는 약 2.2 eV 이다.

비열 플라즈마 방전 시에는 전자 충돌 반응에 의하여 다양한 종류의 활성기 및 이온들이 생성된다. 이들 이온들과 탄화수소간의 반응메커니즘에 대한 정보는 아직 불완전하며, 이로 인하여 이들의 영향을 정확히 모사 하는 데에는 한계가 있다. 일반적으로 이온화는 높은 이온화 에너지로 인하여 그 생성량이 다른 활성기에 비해 매우 적으며 전체 반응에 미치는 영향이 크지 않다. 따라서 본 계산에서는 이온의 발생은 제외되었다.

총 8개의 활성기( $\text{N}(^4\text{S}, ^2\text{D}, ^2\text{P})$ ,  $\text{N}_2^*$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}(^1\text{D})$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ )의 생성을 고려했으며, 이들 활성기의 생성반응식은 다음과 같다.



일정한 주파수를 가지는 펄스 코로나 방전에서 전자충돌반응에 의한 활성기의 생성은 G-value를 가지고 모사 하는데, 여기서 G-value란 100eV의 입력에너지에 대한 전자충돌반응의 수로 정의된다.<sup>(5)</sup> G-value의 계산을 위해서는 Boltzmann 방정식을 풀어 Boltzmann 분포함수를 구하여야 하는데 본 연구에서는 상용프로그램인 ELENDF를 사용하였다.<sup>(6)</sup> 모든 계산에 대해서 가스의 조성은  $\text{N}_2$ :77%  $\text{O}_2$ :10%  $\text{H}_2\text{O}$ :6%  $\text{CO}_2$ :7%로 일정하다고 가정하였으며 이는 실제적인 디젤연소 배기가스의 조성과 유사하다. 디젤엔진의 연소가스는 연료희박의 연소조건으로 인하여 다량의 산소를 포함하는데, 이와 같이 산소가 농후한 환경에서는 낮은 해리 에너지를 갖는 산소의 해리가 저 환산전계에서의 플라즈마 방전에 의한 주된 활성기 생성반응이 된다.<sup>(7)</sup> 질소의 해리에 의한 N 활성기의 생성도 발생하나 이는 강한 환산전계에서 주로 발생하므로 실제 코로나 방전이 발생하는 영역에선 N 활성기에 의한 NO의  $\text{N}_2$ 로의 환원보다 O 활성기에 의한 NO의  $\text{NO}_2$ 로의 산화현상이 지배적이라고 할 수 있다.

## 2.2 산화반응의 계산

활성기 발생 이후의 화학반응은 반응역학 계산코드인 CHEMKIN-II로 계산하였다.<sup>(8)</sup> 탄화수소의 산화 반응식은 총 126개의 화학종과 638개의 가역반응으로 이루어지며,<sup>(9)</sup> 여기상태의 반응식으로 80개의 비가역 반응이 추가되었다.<sup>(10)</sup> 반응

기 내부의 온도와 압력은 반응 중, 일정하다고 가정하였다.

플라즈마방전에 의한 입력에너지 밀도는 75J/(L·Sec)로 가정하였으며 최대 체류시간(residence time)을 1초까지 계산하였다. 이때 최대 입력에너지 밀도는 75 J/L이 된다. 펄스 방전 주파수는 300Hz로 가정하였다. 계산조건은 표 1과 같다.

시료 가스 조성	N <sub>2</sub> :77% O <sub>2</sub> :10% H <sub>2</sub> O:6% CO <sub>2</sub> :7%
압력 및 온도	1 atm / 500,600,700K
초기 탄화수소량	250, 500, 750, 1000 ppm
첨가제	CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
초기 NOx량	NO: 500 ppm NO <sub>2</sub> : 0 ppm

표. 1 수치모사의 초기 조건

### 3. 비열플라즈마 NO-NO<sub>2</sub> 변환에서의 탄화수소 첨가효과

#### 3.1 탄화수소 반응모델의 검증

위에 제시된 비열플라즈마 및 NO의 산화반응에 대한 모델링에 대한 검증을 위하여 계산 결과를 측정값과 비교하였다. 실험에서는 wire-cylinder 형의 펄스코로나 반응기를 사용하였으며 펄스 주파수는 50부터 150Hz까지 증가시키면서 입력에너지를 증가시켰다.

실험을 통해 보고된 바에 의하면 배기가스에 물이 포함되어 있는 경우, 질산(HNO<sub>3</sub>) 및 아질산(HNO<sub>2</sub>)의 생성이 관측된 바가 있다. 그러나 위에 제시된 모델에서의 반응식으로는 질산의 생성을 효과적으로 예측할 수 없었으며, 이를 위해 질산 및 아질산의 생성을 위한 식(10)-(14)의 반응식들을 추가하였다. 추가

된 반응식은 NIST Chemical Kinetics Data Base에서 발췌되었다.<sup>(11)</sup>

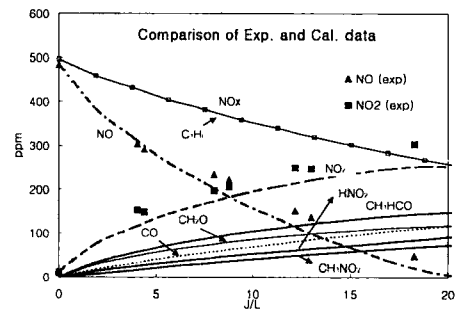
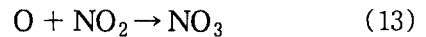
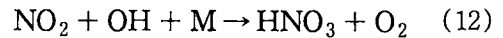


그림 1 탄화수소의 첨가가 없는 경우 온도에 따른 NO의 저감특성 비교

(N<sub>2</sub>:84% O<sub>2</sub>:10% H<sub>2</sub>O:6% T=200℃  
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:500ppm NO:500ppm )

계산조건은 질소에 산소가 10%, 물이 6% 포함된 경우이며 프로펠렌과 NO가 초기에 모두 500ppm이 포함된 경우이다. 온도는 200℃로 일정하게 유지하였다. 그림 1에 나타난 것과 같이 NO의 저감과 NO<sub>2</sub>의 생성에서 측정값과 계산치가 서로 상당부분 일치함을 볼 수 있다. 검증에 사용된 반응모델은 여러 탄화수소종의 영향을 비교하는 데에는 부적합하여, 이후의 계산에는 2장에서의 화학반응식을 사용하였다.

#### 3.2 각 탄화수소의 특성 비교

그림 2는 위의 탄화수소를 첨가하지 않았을 경우 순수 비열 플라즈마 방전에

의한 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화반응을 계산한 결과이며 다음의 식과 같이 반응한다.

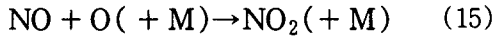


그림 2에서 온도가 높아질수록 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화되는 양이 저감되는 것을 볼 수 있는데, 이는 온도가 높아짐에 따라 식 (15)와 같은 산화반응보다는 NO<sub>2</sub>의 해리반응이 왕성하게 되어 O 활성기에 의한 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화작용이 줄어들게 된다. 결과적으로 탄화수소의 첨가가 없을 경우 온도가 높아질수록 NO-NO<sub>2</sub>의 변환률은 낮아지게 된다.

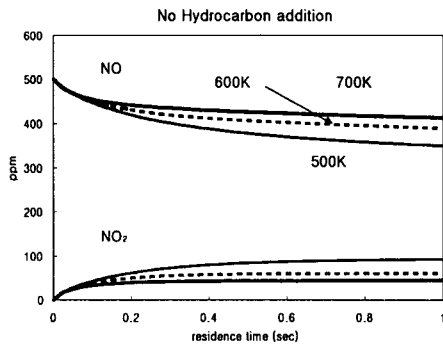


그림 2 탄화수소의 첨가가 없을 경우의 NO 및 NO<sub>2</sub>의 변화  
(초기 NO: 500ppm NO<sub>2</sub>: 0ppm)

그림 3은 750ppm의 메탄이 첨가되었을 경우의 비열 플라즈마에 의한 NO-NO<sub>2</sub>의 변환과 부산물의 생성을 보이고 있다. 소량의 nitromethane(CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)의 발생이 관찰되며 전체적으로 매우 적은 양의 메탄만이 반응하여 NO의 저감은 그림 2의 탄화수소 첨가가 없는 경우와 크게 다르지 않았다.

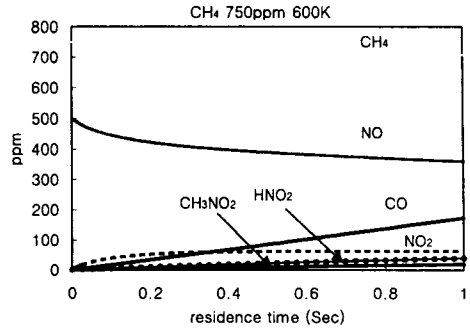


그림 3 메탄(CH<sub>4</sub>) 750ppm 첨가 시 600K에서의 체류시간에 따른 반응물 생성량

초기 750ppm의 메탄에 대하여 500K와 600K의 경우에 각각 62 ppm 및 76ppm의 NO<sub>x</sub> 저감을 보였다. 반면에 고온인 700K의 경우에선 총 NO<sub>x</sub>는 75J/L의 입력에너지에서 500ppm에서 350ppm으로 줄어들었으며 저감된 NO<sub>x</sub> 대부분이 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>으로 전환되었다. 이와 같이 메탄은 NO의 산화에 효과적이지 못함을 알 수 있다. 단지 고온영역에서는 약간의 산화작용의 활성화가 이루어지나, 저온영역에서는 메탄의 첨가에도 불구하고 NO의 산화에 큰 영향을 미치지 못했다.

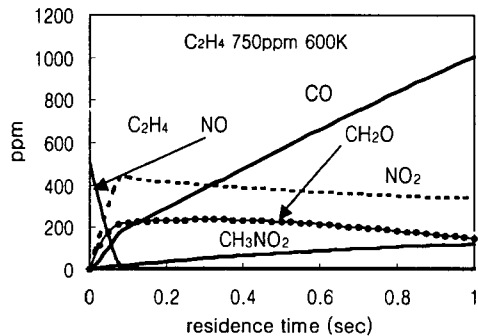
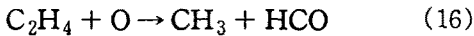
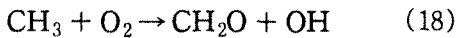
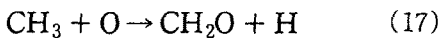


그림 4 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 750ppm 첨가 시 600K에서의 체류시간에 따른 반응물 생성

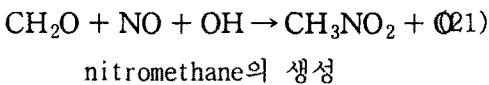
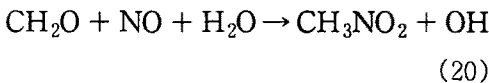
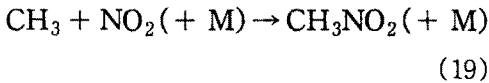
그림 4는 온도 600K인 혼합가스에 750ppm의 에틸렌이 첨가된 경우의 NO-NO<sub>2</sub> 변환 및 생성물의 천이를 보이고 있다. 대부분의 NO가 0.1초 (7.5J/L) 내에 NO<sub>2</sub>로 전환됨을 알 수 있는데 이는 메탄의 경우에 비하여 에틸렌이 NO의 산화에 매우 효과적이라는 것을 나타낸다. 또한 일산화탄소의 생성이 급격히 증가하고 있는데 이는 반응성이 높은 에틸렌의 분해가 메탄의 경우보다 훨씬 활발하며 분해된 에틸렌의 상당부분이 CO의 생성에 사용된다고 추측되어 진다. 또한 상당량의 formaldehyde(CH<sub>2</sub>O)와 nitromethane(CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)이 생성되는 것도 관찰할 수 있다. 이들 생성물들은 식 (16)-(21)의 반응을 통하여 발생한다.



O 활성기에 의한 에틸렌의 분해



formaldehyde의 생성



750ppm의 에탄이 첨가된 경우의 NO-NO<sub>2</sub> 변환 및 생성물의 천이가 그림 5에 나타나 있다. 에탄을 에틸렌의 경우와 비교하였을 때 NO의 산화가 매우 느린 것을 볼 수 있는데, 메탄과 에틸렌의 경우와 비교했을 때 에탄은 중간 정도의 NO-NO<sub>2</sub> 산화율을 보였다.

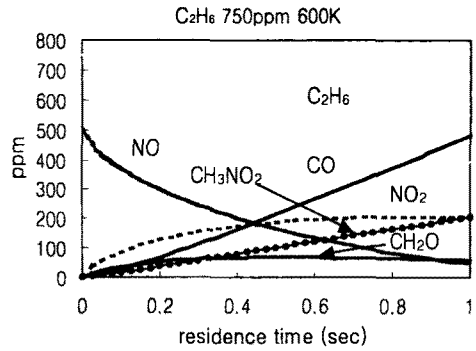


그림 5 에탄(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 750ppm 첨가 시 600K에서의 체류시간에 따른 반응물 생성

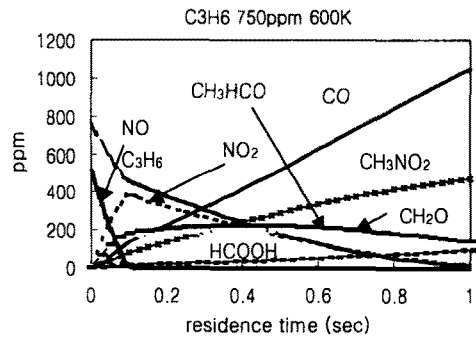


그림 6 프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) 750ppm 첨가 시 600K에서의 체류시간에 따른 반응물 생성

그림 6은 프로필렌의 750ppm이 첨가되었을 경우 600K에서의 시간에 따른 반응물 생성을 보이고 있다. 프로필렌도 에틸렌의 경우와 마찬가지로 매우 빠른 NO의 NO<sub>2</sub>로의 변환을 보이고 있다. 주목할 것은 시간이 경과함에 따라, NO<sub>2</sub>의 생성이 최대값에 이르고 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 NO<sub>2</sub>의 저장된 양의 대부분이 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>의 생성에 사용된다는 것이다. 에틸렌의 경우와 마찬가지로 일산화탄소도 급증함을 볼 수 있으며,

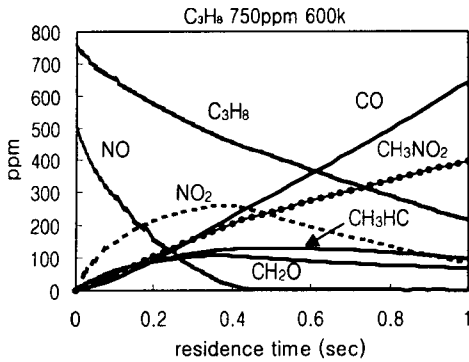


그림 7 프로판( $C_3H_8$ ) 750ppm 첨가 시 600K에서의 체류시간에 따른 반응물 생성

상당량의  $CH_3HCO$ ,  $HCOOH$  등의 생성도 관찰된다.

온도 600K에서 750ppm의 프로판이 첨가되었을 경우의  $NO$ - $NO_2$  변환 및 발생물의 천이가 그림 7에 나타나 있다. 여기서 프로판의 첨가로 인한  $NO$ 의 산화는 에탄의 경우와 비슷했으며, 별도의 계산에서의 결과(그림 10 참조)를 보면  $NO$ 의 산화가 온도에 따라 민감하게 변화하며 고온에서는  $NO$ 의 저감이 상당히 빠르게 진행되는 것을 볼 수 있었다. 반면에 낮은 온도의 계산 결과에선 고온에서와 같은 산화의 증가가 보이지 않았다. 이는 온도에 따른 프로판의 반응성의 차이가 크기 때문인 것으로 추정된다.

그림 8과 9에는 각각 체류시간에 대한 여러 종류의 탄화수소 첨가에 따른 총  $NO_x$  양 및  $NO$ 의 변화를 보이고 있다. 총  $NO_x$ 의 저감 면에서는 프로필렌이,  $NO$ 의 산화에 대해서는 에틸렌과 프로필렌 모두 효과적임을 알 수 있다.

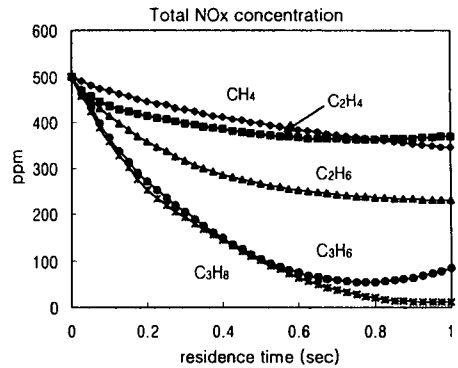


그림 8 700K에서의 각 탄화수소를 초기 750ppm 첨가하였을 경우에 체류시간에 따른  $NO_x$  저감 비교

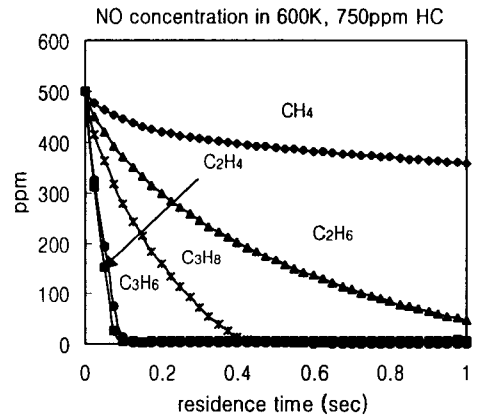


그림 9 각 종 탄화수소 750ppm 첨가 시 체류시간에 따른  $NO$ 량 비교 ( $T = 600K$ )

그림 10은 500, 600, 700K의 세 온도에서 프로필렌과 프로판의 첨가에 의한  $NO$ 의 저감을 비교한 것이다. 프로필렌의 경우, 저온이나 고온영역에서 고른  $NO$ 저감 특성을 보이거나 프로판의 고온과 저온에서 상당한 차이가 있음을 보여준다.

Hydrocarbon	Reactions	500K	600K	700K
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> +O=CH <sub>3</sub> +OH	2.80E+9	1.56E+10	5.51E+10
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +O=CH <sub>3</sub> +HCO	1.14E+12	1.67E+12	2.28E+12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +O=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +OH	4.34E+10	1.48E+11	3.71E+11
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +O=CH <sub>3</sub> CO+CH <sub>3</sub>	3.34E+12	4.69E+12	6.25E+12
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +O=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +HCO	3.87E+12	4.39E+12	5.00E+12
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +O=nC <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +OH	4.38E+10	1.71E+11	4.79E+11
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +O=iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> +OH	1.29E+11	3.46E+11	7.42E+11

표 2 500, 600, 700K 에서 탄화수소와 O 활성기 간의 반응을  
(  $k=[\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{sec})]$  )

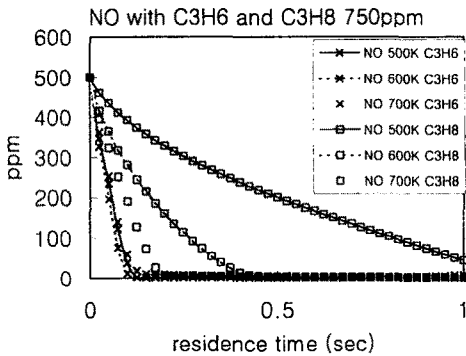


그림 10 프로판 및 프로필렌 첨가 시  
(750ppm) 온도에 따른 NO 저감  
특성 비교

일반적으로 비열플라즈마에 의한 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화는 저온에서 효과적이거나(그림 2) 탄화수소가 첨가되면 이 경향은 반대로 나타난다. 고온에서는 탄화수소의 분해가 활발해지며 여기서 발생한 활성기를 통한 NO의 산화가 지배적이 되기 때문이다.

또한, 초기 탄화수소 양을 250ppm에서부터 1000ppm까지 증가시켜가며 계산해보면 500ppm의 NO의 경우, 750ppm의 탄화수소 첨가가 가장 만족스런 결과를 보였다. 그림 8의 프로필렌의 경우를 자세히 보면 반응탈기에서 줄었던 NO<sub>x</sub>가 다시 약간 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 프로필렌의 빠르게 고갈되어 사라

질 경우 역으로 줄었던 NO<sub>x</sub>가 재생성되었음을 보여준다. 이러한 이유로 500ppm의 초기 NO에 대해서 750ppm보다 탄화수소의 양이 적을 경우 반응 탈기에서 위와 같은 현상이 관측되었다. 이러한 탄화수소의 고갈로 인한 NO<sub>x</sub>의 재생성에 대하여 실험에 의한 검증이 요구된다.

위의 결과에서 비열 플라즈마 deNO<sub>x</sub> 과정에서 가정 효과적인 탄화수소 첨가제는 프로필렌과 에틸렌이다. 에틸렌의 이러한 특성은 Mizuno<sup>(12)(13)</sup> 및 Niessen<sup>(14)</sup> 등에 의하여 실험으로 검증된 바 있으며 프로필렌의 경우 많은 실험적 연구결과를 통하여 NO의 산화에 효과적인 것으로 보고되었다.<sup>(15)(16)</sup>

Methyl nitrate (CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>) 및 formaldehyde는 Hoard<sup>(17)</sup> 등의 실험을 통하여 그 생성이 확인되었던 바 있다. 그러나 본 연구의 화학반응식에선 methyl nitrate를 포함하고는 있으나 이의 생성을 예측하기에는 반응식이 부족하여 이를 예측하지 못하였고 질소를 포함한 화합물로서 nitromethane (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)이 주로 생성되며 다량의 formaldehyde가 최종 생성물로서 남게됨을 보였다.



### 3.3 탄화수소가 산화에 미치는 영향

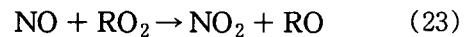
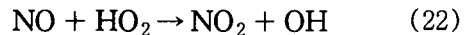
디젤의 배기가스에서 O<sub>2</sub>가 차지하는 비율이 5%가 넘을 경우 전자충돌에 의한 O 활성기의 생성이 지배적이다.<sup>(7)</sup> 물론 질소 및 물의 분해로 인한 (식. 1, 5, 8) N 및 OH 도 발생하나 이들의 생성량은 O 활성기에 비하여 매우 낮기 때문에 NO의 산화 및 저감에 직접적인 영향을 미친다고 보기는 어렵다. 따라서 플라즈마 방전에 의한 O활성기의 생성이 탄화수소의 첨가 시 NO의 산화작용에 미치는 영향에 대해서 고려하여야 할 것이다.

표 2에는 각각의 탄화수소와 O 활성기간의 온도가 T=500, 600 그리고 700K 일 때의 반응률을 보여주고 있다. 여기서 모든 온도 범위에서 에틸렌과 프로필렌이 다른 탄화수소 중에 비하여 반응률이 약 10배 이상 높은 것을 알 수 있다. 위의 반응율의 차이에 의하여 플라즈마에 의해 발생된 O 활성기는 에틸렌 및 프로필렌과 직접적으로 반응하여 탄화수소의 분해반응에 사용되며 이로 인한 탄화수소의 분해는 연속적인 활성기의 생성을 촉진시키게 된다. 이러한 탄화수소의 분해에 의한 활성기의 연속적인 생성은 훨씬 낮은 입력에너지로서도 NO의 NO<sub>2</sub>로의 전환을 가능하게 해준다. 그러나 메탄의 경우와 같이 탄화수소의 O활성기와의 반응률이 낮다면 플라즈마 방전에 의한 O활성기는 식 (15)에서와 같이 직접적으로 NO의 산화에 주로 사용되게 되며 이는 산화에 많은 에너지를 필요로 하게 된다.

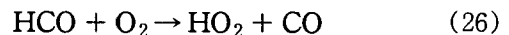
탄화수소의 O활성기와의 반응으로 인한 초기 분해과정은 NO의 NO<sub>2</sub>로의 전환반응에 있어서 중요한 초기화 과정이다. 이러한 초기화 과정을 통해서 생성

된 OH 및 탄화수소 활성기는 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화를 증가시킨다.

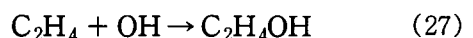
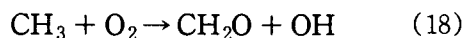
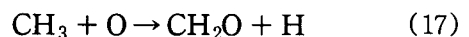
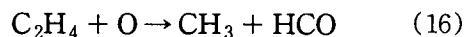
이러한 과정은 식 (22), (23)과 같이 Penetrante<sup>(3)</sup> 등에 의하여 제시되었던 OH 활성기의 순환적 사용이라고 알려져 있으며, 이 과정들을 통하여 탄화수소의 첨가는 OH 활성기의 연속적인 생성에 기여하게 된다.

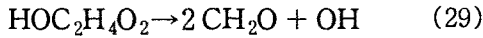


식 (23)에서 R은 탄화수소 활성기를 의미한다. 여기서 발생된 다량의 OH 활성기들은 HO<sub>2</sub>활성기의 생성을 증가시키지만, HO<sub>2</sub> 활성기는 이 밖에도 탄화수소 활성기 및 다른 활성기에 의한 반응에 의해서도 상당량 생성된다. 에틸렌이 첨가되었을 경우에 유력한 HO<sub>2</sub>의 활성기 생성에 관여하는 몇 가지 반응을 식 (24)-(26)에 나타내었다.



식(16)-(18) 및 식(27)-(29)는 에틸렌의 첨가 시 발생하는 활성기생성에 주요한 반응을 나타내고 있다.





프로필렌이 첨가되었을 경우에도 HO<sub>2</sub>의 생성에 의한 NO의 산화는 에틸렌의 경우와 유사하나 프로필렌의 반응경로는 에틸렌에 비하여 복잡하며 이를 간단히 설명하기에는 어려움이 있다. 프로필렌 첨가 시 에틸렌의 경우와 가장 뚜렷한 차이는 식 (19)-(20)에서와 같이 다량의 nitromethane의 생성으로 인한 NO<sub>x</sub> 저감의 증대로 나타났다.

#### 4. 결 론

지금까지 반응역학 수치모사 방법을 통하여 비열 플라즈마를 사용한 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화과정에서의 첨가제로서의 여러 탄화수소 종들의 영향을 비교 분석하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 사용된 5가지의 탄화수소 중 NO-NO<sub>2</sub> 산화에 가장 효과적인 것은 에틸렌과 프로필렌이며, 이는 이들 탄화수소의 O활성기와의 높은 반응성에 따른 것이다. 탄화수소와 O활성기와의 반응성에 의하여 전체적인 NO의 산화에 대한 탄화수소 첨가의 효과가 결정됨을 알 수 있었다.

2. 탄화수소의 첨가 시, 고온에서의 탄화수소의 반응성의 증가로 온도가 높을수록 NO-NO<sub>2</sub> 변환은 향상된다.

3. 500ppm의 초기 NO에 대하여 750ppm의 탄화수소의 첨가 시 가장 이상적인 결과를 보였으며, 탄화수소가 고갈되었을 경우 역으로 NO<sub>x</sub>는 증가된다.

4. NO-NO<sub>2</sub> 산화과정에 주요한 생성물로 nitromethane(CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)과 formaldehyde(CH<sub>2</sub>O)가 발생하였으며, 반응성이

높은 탄화수소일수록 높은 일산화탄소의 생성을 야기하였다. 이는 분해된 탄화수소의 상당 부분이 CO로 전환되기 때문으로 보인다.

#### 참고 문헌

- (1) G.E.Vogtlin and B.M.Penetrante, "Pulsed Corona Discharge for Removal of NO<sub>x</sub> From Flue Gas", NATO ASI Series, Vol G34, PartB Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1993
- (2) Senichi Masuda, "Report on Novel Dry DeNO<sub>x</sub>/DeSO<sub>x</sub> Technology for Cleaning Combustion Gases from Utility Thermal Power Plant Boilers", NATO ASI series Vol. G 34, Part B, Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control edited by B.M. Penetrante and S.E.Schultheis, 1993
- (3) B.M.Penetrante et al., "Effect of Hydrocarbons on Plasma Treatment of NO<sub>x</sub>", Proceedings of the 1997 Diesel Engine Emissions Reduction Workshop., 1997
- (4) A.Deryugin, et al., "Ozone Production and de-NO<sub>x</sub> Modeling in Dry Air Electrical Discharges", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 17 NO.1, 1997
- (5) Christopher R.Mclarnon et al., "Effect of Gas Composition on the NO<sub>x</sub> Conversion Chemistry in a Plasma", SAE 982433, 1998
- (6) W.L.MORGAN et al., "ELENDF: A TIME-DEPENDENT BOLTZMANN

- SOLVER FOR PARTIALLY IONIZED PLASMAS", Computer Physics Communications 58, pp.127-154 , 1990.
- (7) B.M.Penetrante et al., " Fundamental Limits on Gas-Phase Chemical Reduction of NO<sub>x</sub> in a Plasma" , preprint for the proceedings of the 1997 Diesel Engine Emissions Reduction Workshop, San Diego, California July 28-31,1997
- (8) Robert J.Kee et al. , "CHEMKIN II - A FORTRAN CHEMICAL KINETICS PACKAGE FOR THE ANALYSIS OF GAS-PHASE CHEMICAL AND PLASMA KINETICS", Sandia National Laboratory SAND96-8216, 1996.
- (9) N. Marinov , W.Pitz , C. Westbrook et al. , " An Experimental and Kinetic Calculation of the Promotion Effect of Hydrocarbons on the NO-NO<sub>2</sub> Conversion in a Flow Reactor", Preprint of 27th International Symposium on Combustion Boulder, CO Sep. 2-7, 1998 .
- (10) Matzing.H , " Chemical Kinetics of Flue Gas Cleaning by Irradiation with Electrons", Advanced in Chemical Physics Vol. 80, pp.315-402 , 1991.
- (11) W.G.Mallard et al, NIST Chemical Kinetic Database Ver. 6.01 , NIST Standard Reference Data, Gaithersburg, MD ,1994
- (12) Akira Mizuno et al., "Application of Corona Technology in the Reduction of Greenhouse Gases and Other Gaseous Pollutants" , NATO ASI series, Vol.G 34, Part B, 1993
- (13) Akira Mizuno et al., "NO<sub>x</sub> Removal Process Using Pulsed Discharge Plasma" ,IEEE Transactions on industry applications, Vol. 31, NO. 5 ,September/October 1995
- (14) Wolfgang Niessen et al., "The influence of ethane on the conversion of NO<sub>x</sub> in a dielectric barrier discharge" , Journal of Physics. D: Applied Physics vol. 31 p542-550, 1998
- (15) John Hoard , M Lou Balmer , "Analysis of Plasma-Catalysis for Diesel NO<sub>x</sub> Remediation." , 982429SAE , 1998
- (16) B.M.Penetrante et al., "Feasibility of Plasma Aftertreatment for Simultaneous Control of NO<sub>x</sub> and Particulates " , 993637 SAE, 1999
- (17) Rajesh Dorai and Mark J.Kushner, "Effect of Propene on the Remediation of NO<sub>x</sub> from Engine Exhausts" , 993683 SAE,1999